



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 18 810 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 C 7/08
C 07 C 9/10
C 07 C 11/08
C 07 D 207/38

⑲ Aktenzeichen: 198 18 810.2
⑳ Anmeldetag: 27. 4. 98
㉑ Offenlegungstag: 28. 10. 99

DE 198 18 810 A 1

⑦ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑧ Erfinder:
Kindler, Klaus, 67376 Harthausen, DE; Puhl, Hubert,
Dr., 67063 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zum Trennen eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum
Trennen eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches, enthal-
tend

1,3-Butadien, Butene, Butane, und sonstige C₄-Kohlen-
wasserstoffe, in mindestens 4 Fraktionen, wobei

a) die Fraktion (a) im wesentlichen aus 1,3-Butadien,

b) die Fraktion (b) im wesentlichen aus Butenen,

c) die Fraktion (c) im wesentlichen aus Butanen und

d) eine oder mehrere Fraktionen (d), die im wesentlichen
aus den sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen bestehen,
durch Extraktivdestillation mittels NMP,

wobei man

das gasförmige C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zunächst
mit NMP in einer Extraktionszone (I) in Kontakt bringt, wo-
bei das 1,3-Butadien und die sonstigen C₄-Kohlenwasser-
stoffe vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert
werden, die Butene und Butane jedoch im wesentlichen
in der Gasphase verbleiben.

DE 198 18 810 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Trennen eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches enthaltend 1,3-Butadien, Butene, Butane, und sonstige C₄-Kohlenwasserstoffe, in mindestens 4 Fraktionen, wobei

- a) die Fraktion (a) im wesentlichen aus 1,3-Butadien,
 - b) die Fraktion (b) im wesentlichen aus Butenen,
 - c) die Fraktion (c) im wesentlichen aus Butanen und
 - d) eine oder mehrere Fraktionen (d), die im wesentlichen aus den sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen bestehen,
- durch Extraktivdestillation mittels N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP), wobei man
1. das gasförmige C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zunächst mit NMP in einer Extraktionszone (I) in Kontakt bringt, wobei das 1,3-Butadien und die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Butene und Butane jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben;
 2. die nicht-absorbierten Butene und Butane (Gasstrom bc) und die in Schritt 1 gebildete Extraktionslösung (Extraktionslösung ad) getrennt aus der Extraktionszone (I) entfernt;
 3. die Extraktionslösung (ad) in eine Desorptionszone (I) mit gegenüber der Extraktionszone (I) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (ad) 1,3-Butadien desorbiert, wobei der Hauptteil der sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase verbleibt;
 4. die in Stufe 3 gebildete Extraktionslösung (Extraktionslösung d) und das desorbierte 1,3-Butadien (Fraktion a) getrennt aus der Desorptionszone (I) entfernt;
 5. die Extraktionslösung (d) in eine zweite Desorptionszone (II) mit gegenüber der Desorptionszone (I) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (d) die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe desorbiert;
 6. das in der Desorptionszone (II) gebildete NMP, das im wesentlichen frei ist von C₄-Kohlenwasserstoffen, und die desorbierten sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in Form einer oder mehrerer Fraktionen (d) getrennt aus der Desorptionszone (II) entfernt;
 7. den Gasstrom (bc) zunächst mit dem in Schritt 6 gebildeten NMP in einer Extraktionszone (II) in Kontakt bringt, wobei die Butene vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Butane jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben;
 8. die nicht-absorbierten Butane (Fraktion c) und die in Schritt 1 gebildete Extraktionslösung (Extraktionslösung b) aus der Extraktionszone (II) entfernt;
 9. die Extraktionslösung (b) in eine Desorptionszone (III) mit gegenüber der Extraktionszone (II) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (b) die Butene desorbiert;
 10. das in Schritt 9 gebildete NMP, das im wesentlichen frei von C₄-Kohlenwasserstoffen ist, und die desorbierten Butene (Fraktion b) aus der Desorptionszone (III) entfernt;
 11. das in Schritt 9 gebildete NMP in eine der Extraktionszonen zurückführt.

Ein Verfahren zur Abtrennung von 1,3-Butadien aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch ist beispielsweise aus der DE-A-27 24 365 bekannt. Bei diesem Verfahren wird

kurz gesagt aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch, das Butane, Butene, 1,3-Butadien und sonstige C₄-Kohlenwasserstoffe enthält, durch Extraktivdestillation mit NMP als Absorptionsmittel über verschiedene Absorptions- und Desorptionsstufen - eine Butane-Butene-Mischfraktion, eine 1,3-Butadienfraktion und eine Fraktion, die die übrigen Gemisch C₄-Kohlenwasserstoffe enthält, gewonnen. Das benötigte NMP durchläuft im Rahmen des Gesamtverfahrens einen geschlossenen Kreislauf. NMP, das keine C₄-Kohlenwasserstoffe mehr enthält (entladenes NMP), wird am Anfang eines Zyklus zunächst mit dem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch beladen, durchläuft die verschiedenen Absorptions- und Desorptionsstufen, bis am Ende eines Zyklus entladenes NMP bereitgestellt wird, indem man die C₄-Kohlenwasserstoffe vollständig desorbiert. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die einzelnen Stufen über indirekte Wärmeaustauschprozesse besonders günstig verkoppelt sind.

Die Abtrennung von 1,3-Butadien und 2-Butenen in getrennten Fraktionen sowie die Abtrennung von 1,3-Butadien und Acetylenen in getrennten Fraktionen aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen ist in von V. A. Gorshkov et al. in der Druckschrift "The Soviet Chemical Industry", No. 11, November 1971 beschrieben.

Die EP-A-141 356 betrifft ebenfalls die Abtrennung von einer 1,3-Butadienfraktion, aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von NMP. Die Verwendung von Kolonnen, bei denen Absorptions- und Desorptionszone in jeweils einer einzigen Kolonne integriert sind, machen dieses Verfahren besonders wirtschaftlich.

Aus der EP-A-5788 ist ein Verfahren zur Abtrennung einer 1,3-Butadien- und einer Butinfraktion aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von NMP bekannt.

Die EP-A-9630 betrifft ein Verfahren zur getrennten Abtrennung von Styrol und 1,3-Butadien aus einer Mischung, die ansonsten C₄-Kohlenwasserstoffe enthält, wobei man zunächst das Styrol aus dem Gemisch durch Destillation abtrennt und das und 1,3-Butadien aus der verbleibenden Mischung mittels Extraktivdestillation abtrennt.

Aus der US 5 242 550 ist die Trennung einer Butene-Butane-Mischung mittels Extraktivdestillation mittels NMP als Absorptionsmittel bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem die Trennung eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches in eine Butane-, Butene-, 1,3-Butadien-Fraktion sowie eine Fraktion, die die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe enthält, besonders effizient und wirtschaftlich möglich ist. Insbesondere sollen bei diesem Verfahren die benötigten Energiemengen und die Investitionskosten besonders gering sein.

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden.

Das Verfahren ist auf C₄-Kohlenwasserstoffgemische anwendbar, die 1,3-Butadien, Butene, Butane, und sonstige C₄-Kohlenwasserstoffe enthalten.

Solche C₄-Kohlenwasserstoffgemische werden z. B. als C₄ Fraktionen bei der Herstellung von Äthylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion z. B. von verflüssigtem Petroleumgas (LPG), Leichtbenzin (Naphta), Gasöl oder dgl. als Kohlenwasserstoff-Fraktion erhalten. Weiterhin werden solche C₄-Fraktionen bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. Die C₄ Fraktionen erhalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,2 Butadien, Vinylacetylen, Äthylacetylen, 1,2-Butadien und gegebenenfalls geringe Mengen an C₅-Kohlenwasserstoffen, wobei der 1,3-Butadiengehalt

im allgemeinen 10 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 20 bis 70 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 60 Gewichtsprozent beträgt, während der Gehalt der C₄-Fraktionen an Vinylacetylenen, Äthylacetylen und 1,2-Butadien (im folgenden Text "sonstige Kohlenwasserstoffe" genannt) insgesamt 5 Gewichtsprozent im allgemeinen nicht übersteigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit Vorteil besonders auf solche C₄-Kohlenwasserstoffgemische anwenden, die

- 10 bis 80 Gew.-% 1,3-Butadien;
- 10 bis 60 Gew.-% Butene;
- 5 bis 40 Gew.-% Butane; und
- 0,1 bis 5 Gew.-% sonstige C₄-Kohlenwasserstoffe enthalten.

Bei dem als selektiven Lösungsmittel eingesetzten NMP handelt es sich im allgemeinen um übliche technische Ware, die bis zu 15 Gew.-% Wasser enthalten kann.

Die Extraktionszonen werden bevorzugt in Form von Kolonnen ausgeführt, durch die man die Gasströme im Gegenstrom zum NMP leitet. Dieses Verfahren ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

In Schritt 1 wird das zu trennende C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zunächst gasförmig mit NMP in eine Extraktionszone (I) eingespeist und dort miteinander in Kontakt gebracht, wobei das 1,3-Butadien und die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Butene und Butane jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben. Bei dem eingespeisten NMP und C₄-Kohlenwasserstoffgemisch beträgt das Mengenverhältnis NMP zu C₄-Kohlenwasserstoffgemisch 5 : 1 bis 20 : 1 in die Extraktionszone (I).

Für diesen Extraktionsschritt eignen sich die allgemein bekannten Extraktionsverfahren.

Aus der Extraktionszone (I) wird im allgemeinen ein Gasstrom, der vor allem nicht-absorbierte Butane und Butene (Gasstrom bc) am Kopf der Kolonne und die Extraktionslösung (Extraktionslösung ad) aus dem Sumpf der Kolonne entfernt.

Die Extraktionslösung (ad) enthält im allgemeinen nur noch 0 bis 1 Gew.-% der ursprünglich im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Butene und Butane.

Der Gasstrom (bc) enthält neben den Butenen und Butanen im allgemeinen nur noch 0 bis 1 Gew.-% des ursprünglich im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen 1,3-Butadiens und der sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe.

Zur Desorption des 1,3-Butadiens aus der (Extraktionslösung ad) wird sie in eine Desorptionszone (I) mit gegenüber der Extraktionszone (I) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (ad) 1,3-Butadien (1,3-Butadienfraktion a) desorbiert, wobei der Hauptteil der sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase verbleibt. Druck und Temperatur werden dabei im allgemeinen so gewählt, daß bis auf Reste im ppm-Bereich das gesamte in der (Extraktionslösung ad) vorhandene 1,3-Butadien desorbiert wird. Bevorzugt liegt in der Desorptionszone (I) der Druck auf gleicher Höhe wie in der Extraktionszone (I) und die Temperatur 20 bis 25°C höher als in der Extraktionszone (I).

Die aus der Desorptionszone (I) entfernte 1,3-Butadienfraktion (a) weist üblicherweise eine Reinheit von 95 bis 99 Gew.-% auf.

Die durch Desorption von 1,3-Butadien in der Desorptionszone (I) gebildete Extraktionslösung (d) wird anschließend aus der Desorptionszone (I) entfernt und in eine zweite Desorptionszone (II) mit gegenüber der Desorptionszone (I)

vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt. Druck und Temperatur werden dabei so gewählt, daß praktisch alle noch im NMP verbliebenen C₄-Kohlenwasserstoffe desorbiert werden, sie liegen im allgemeinen bei 1,5 bar und 150°C.

Die desorbierten sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe und das NMP werden in Form einer oder mehrerer Fraktionen (d) getrennt vom NMP aus der Desorptionszone (II) entfernt. Anschließend bringt man den Gasstrom (bc) zunächst mit dem in der Desorptionszone (II) rückgewonnenen NMP in einer Extraktionszone (II) in Kontakt, wobei die Butene vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Butane jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben.

Die Extraktionszone (II) ist im allgemeinen in Form einer Waschkolonne ausgeführt. Im allgemeinen weisen Füllkörperkolonnen mit 30 bis 70 theoretischen Böden eine hinreichend gute Trennwirkung auf. Es sind auch Bodenkolonnen oder mit strukturierten Packungen ausgerüstete Kolonnen möglich. Mit Vorteil ist die Waschkolonne im Kolonnenkopf mit einer Rückwaschzone ausgerüstet, die beispielsweise 4 theoretische Böden aufweisen kann. Diese Rückwaschzone dient zur Rückgewinnung von im Kolonnenkopf vorhandenem Lösungsmittel.

Das Mengenverhältnis NMP zu Gasstrom (bc) bei der Zuführung zu Extraktionszone (II) beträgt zweckmäßigerweise 10 : 1 bis 20 : 1.

Gute Trennergebnisse werden beispielsweise erzielt, wenn man einen Kopfdruck der Waschkolonne von ungefähr 4 bar wählt. Die Kopftemperatur kann bei 50 bis 60°C liegen.

In der Extraktionszone (II) wird eine gasförmige Butanfraktion (Fraktion c) und eine die Butenfraktion (Fraktion c) enthaltene Extraktionslösung (b) gebildet. Wird die Extraktivdestillation wie vorstehend beschrieben durchgeführt, so erhält man eine Fraktion (b), die bis zu 5 Gew.-% mit Butanen und eine Fraktion (c), die bis zu 15 Gew.-% mit Butenen verunreinigt ist.

Die Extraktionslösung (b) wird in eine Desorptionszone (III) mit gegenüber der Extraktionszone (II) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (b) die Butene desorbiert. Die Desorption der Butene und der gegebenenfalls als Verunreinigung darin enthaltenen anderen C₄-Kohlenwasserstoffe kann grundsätzlich analog zu der Desorption der sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in der Desorptionszone (II) erfolgen.

Die Desorptionszone (III) kann beispielsweise in Form einer Waschkolonne ausgeführt sein, die 5 bis 15, bevorzugt 8 bis 10 theoretische Stufen und eine Rückwaschzone mit beispielsweise 4 theoretischen Stufen aufweist.

Das in der Desorptionszone (III) rückgewonnene NMP wird in die Extraktionszonen (I), (II) und/oder (III) zurückgeführt.

Wird eine 1,3-Butadienfraktion mit einer besonders hohen Reinheit gewünscht, geht man bevorzugt auf folgende Weise vor:

- Die 1,3-Butadienfraktion (a), die man aus der Desorptionszone (I) entfernt, wird nochmals in einer Absorptionszone (III) mit NMP in Kontakt gebracht, das aus der Desorptionszone (II) oder (III) zurückgewonnen wurde, wobei ein Teil der Fraktion (a) und der überwiegende Teil an sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen, die noch als Verunreinigung in der Fraktion (a) enthalten sind, vom NMP absorbiert werden (Extraktionslösung ax).
- Der nicht absorbierte Teil der Fraktion (a) wird aus

der Extraktionszone getrennt entfernt und die Extraktionslösung (ax) in die Extraktionszone (I) zurückführt.

Diese Variante ist in Fig. 2 verdeutlicht.

Für die Extraktionszone (III) gilt sinngemäß das gleiche wie für die Extraktionszone (I), was die Ausführung der Extraktionskolonne und die Parameter Druck und Temperatur betrifft. Das Verhältnis an eingespeistem NMP zu 1,3-Butadienfraktion (a) entspricht 1 : 3 bis 1 : 6.

Bevorzugt werden Druck und Temperatur so gewählt, daß bis auf Reste im ppm-Bereich das gesamte des in der 1,3-Butadienfraktion (a) enthaltenen 1,3-Butadiens abgetrennt wird. Das nicht-absorbierte 1,3-Butadien und aus der Extraktionszone (III) abgezogene 1,3-Butadien weist üblicherweise eine Reinheit von mehr als 99 Gew.-% auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders wirtschaftlich ausüben, wenn man die Wärme des NMP, das man durch Aufkochen der Extraktionslösungen (b) und (d) gewinnt durch indirekten Wärmeaustausch in einer Wärmeaustauschzone, der Desorptionszone (I), (II) und/oder (III) zuführt und die Desorption in diesen Desorptionszonen dadurch bewirkt, daß man die Temperatur in der Desorptionszone (I) gegenüber der in der Extraktionszone (I), die Temperatur in der Desorptionszone (II) gegenüber der in der Desorptionszone (I) bzw. die Temperatur in der Desorptionszone (III) gegenüber der in der Extraktionszone (II) erhöht.

Die Abtrennung der Fraktion (a) (Butadien) aus dem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch wird bevorzugt so ausgeführt, wie es in der DE-A 27 24 365 beschrieben ist. Besonders bevorzugt wird dieser Teil des Verfahrens so durchgeführt, wie es in Fig. 3 beschrieben ist.

Nach diese Verfahrensvariante wird folgendermaßen vorgegangen:

Die extraktive Destillation wird in mehr als einer Kolonne, im allgemeinen in zwei Kolonnen ausgeführt, die zusammen über mehr als 100 praktische Böden verfügen. Zweckmäßig wird man bei der Verwendung von zwei Kolonnen die oberhalb des Punktes, an dem das C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in die extraktive Destillationszone eingeführt wird, liegende Absorptionsstufe in die erste Kolonne und die unterhalb des Einführungspunktes des Kohlenwasserstoffgemisches liegende Anreicherungsstufe in die zweite Kolonne verlegen, d. h. der Einführungspunkt für das Kohlenwasserstoffgemisch ist am Kopf der zweiten Kolonne oder vorzugsweise am Sumpf der ersten Kolonne. Vorzugsweise wird man zwischen Absorptionsstufe und Anreicherungsstufe keine Kompressionsstufe zwischenschalten, sondern solche Druckverhältnisse innerhalb der extraktiven Destillationszone aufrecht erhalten, wie sie sich von selbst in der extraktiven Destillationszone bei Fehlen von Kompressions- und/oder Druckminderungsstufen innerhalb der extraktiven Destillationszone einstellen, so daß der Druck am Boden der extraktiven Destillationszone entsprechend dem üblichen Druckverlust in den Kolonnen mindestens dem Druck am Kopf der extraktiven Destillationszone entspricht. In der Regel beträgt die Druckdifferenz zwischen Kopf und Boden der extraktiven Destillationszone 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,2 bis 2 bar.

Im allgemeinen wird man in der extraktiven Destillationszone Drucke zwischen 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 8 bar, insbesondere 3 bis 7 bar anwenden. Die Drucke im unteren Drittel der extraktiven Destillationszone, d. h. dem Bereich, der von den unteren Böden der extraktiven Destillationszone eingenommen wird, die etwa einem Drittel der Gesamtbodenzahl der extraktiven Destillationszone entsprechen, betragen in der Regel 1,5 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 8, insbesondere 3,5 bis 7 bar.

Der aus den Extraktivdestillationszonen abgezogene Ex-

trakt wird zunächst auf einen höheren Druck gebracht als der Druck in der Extraktivdestillationszone.

Dies kann beispielsweise mit einer Flüssigkeitspumpe erfolgen. Im allgemeinen erfolgt diese Druckerhöhung im wesentlichen isotherm, d. h. es ergeben sich nur solche Temperaturänderungen, z. B. eine Temperaturerhöhung bis zu 1°C, die durch die zur Druckerhöhung führende Maßnahme, z. B. den Pumpvorgang, bedingt sind. Im allgemeinen wird man den Extrakt auf Drucke bringen, die 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere 3 bis 15 bar über dem Druck in der extraktiven Destillationszone, insbesondere über dem Druck im unteren Drittel der extraktiven Destillationszone liegen.

Der unter erhöhtem Druck stehende Extrakt wird anschließend in einer Wärmeaustauschzone im indirekten Wärmeaustausch mit dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone als Sumpfprodukt erhaltenen selektiven Lösungsmittel erwärmt. Das selektive Lösungsmittel wird nach dem Wärmeaustausch in die extraktive Destillationszone zurückgeführt. Durch den Wärmeaustausch mit dem selektiven Lösungsmittel wird die Temperatur des Extraktes im allgemeinen um 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70, insbesondere 15 bis 60°C erhöht.

Der erwärmte Extrakt wird danach durch Entspannungsverdampfung (Flashverdampfung) auf einen Druck entspannt, der mindestens dem Druck in der extraktiven Destillationszone, vorzugsweise mindestens dem Druck im unteren Drittel der extraktiven Destillationszone entspricht und höher liegt als der Druck in der nachgeschalteten Lösungsmittelwiedergewinnungszone. Maßgeblich für die Druckminderung ist, daß sich der bei der Entspannungsverdampfung bildende dampfförmige Anteil des Extraktes ohne Kompressionsstufe in die extraktive Destillationszone zurückführen läßt. Dementsprechend wird in der Entspannungsverdampfung in der Regel auf Drucke entspannt, die 0,05 bis 2,0, vorzugsweise 0,1 bis 1 bar über dem Druck an der Einführungsstelle des dampfförmigen Anteils des Extraktes in die extraktive Destillationszone liegen. Die Entspannungsverdampfung wird z. B. in einer Vorrichtung aus Druckminderungsventil auf einem adiabatischen Verdampfer durchgeführt, wobei gegebenenfalls ein Phasenabscheidegefäß zur besseren Trennung der sich bei der Entspannungsverdampfung ausbildenden dampfförmigen und flüssigen Phase nachgeschaltet wird.

Die Kombination von Wärmeaustauschzone für den Wärmeaustausch zwischen dem Extrakt aus der extraktiven Destillationszone und dem aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone rückgeführten selektiven Lösungsmittel mit der nachgeschalteten Entspannungsverdampfung kann in einer Stufe angewendet werden. Es ist jedoch auch möglich, mehr als eine, z. B. 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 solcher Kombinationen, zweckmäßig in Hintereinanderschaltung anzuwenden. Durch Anwendung von mehr als einer dieser Wärmeaustausch-Entspannungsverdampfungsstufen und Rückführung der so erhaltenen Teilströme zu unterschiedlichen Zulaufstellen der extraktiven Destillationszone lassen sich die erforderliche Trennleistung der extraktiven Destillation und die Abmessungen der extraktiven Destillationskolonne reduzieren. Es ist weiter möglich, zwischen der letzten Entspannungsverdampfungszone und der Lösungsmittelwiedergewinnungszone eine weitere Wärmeaustauschzone zwischenschalten.

Der sich in der bzw. den Entspannungsverdampfungszone bildende dampfförmige Anteil des Extraktes, der im allgemeinen 20 bis 80 vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, der Kohlenwasserstoffe im Extrakt beträgt, wird in die Extraktivdestillationszone zurückgeführt. Im allgemeinen wird die rückgeführte dampfförmige Phase in das untere Drittel der extraktiven Destillationszone eingeleitet, vorzugsweise am

Sumpf der extraktiven Destillationszone, z. B. an einem Punkt, der sich in etwa in Höhe des untersten Kolonnenbodens befindet. Bei der stufenweisen Entspannungsverdampfung können in den einzelnen Stufen enthaltenen dampfförmigen Anteile getrennt oder nach ihrer Vereinigung in die Extraktivdestillationszone zurückgeführt werden.

Die nach der Entspannungsverdampfung verbleibende flüssige Phase des Extraktes aus der extraktiven Destillationszone wird einer Lösungsmittelwiedergewinnungszone zugeführt, die bei niedrigerem Druck als der Druck in der Entspannungsverdampfungzone betrieben wird. Die Entspannung der verbleibenden flüssigen Extraktphase auf den niedrigeren Druck in der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erfolgt zweckmäßig durch ein zwischengeschaltetes Druckminderungsventil. Im allgemeinen ist der Druck in der Lösungsmittelwiedergewinnungszone 0,1 bis 8, vorzugsweise 0,5 bis 7, insbesondere 1 bis 6 bar niedriger als der Druck in der bzw. den Entspannungsverdampfungszonen. Die Lösungsmittelwiedergewinnungszone kann z. B. als Ausgaser oder als Lösungsmittelabstreifer betrieben werden. Der Lösungsmittelwiedergewinnungszone wird im allgemeinen Wärme zugeführt, beispielsweise über einen Aufkocher.

Das als Sumpfsprodukt der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene von den Kohlenwasserstoffen befreite NMP wird über die Wärmeaustauschzone, in der der Wärmeaustausch mit dem Extrakt aus der extraktiven Destillationszone erfolgt, in die extraktive Destillationszone oder die Absorptionszone (EI) zurückgeführt.

Das aus der Lösungsmittelwiedergewinnungszone erhaltene, die Kohlenwasserstoffe enthaltene Produkt, welches im allgemeinen als Kopfstrom oder als Kopf und Seitenstrom abgezogen wird, durchläuft teilweise oder ggf. ganz zunächst eine Kompressionsstufe und wird nach der Kompression der Extraktivdestillationszone zugeführt. In der Kompressionszone wird der Kohlenwasserstoffstrom auf einen Druck verdichtet, der mindestens dem Druck in der Extraktivdestillationszone entspricht. Im allgemeinen wird der Kohlenwasserstoffstrom auf Drucke verdichte, die 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 bar über dem Druck an der Einführungsstelle des dampfförmigen Anteils des Extraktes in die extraktive Destillationszone liegen.

Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm einer Ausführungsform der bevorzugten Variante. Bei dieser Ausführungsform sind 2 Extraktivdestillationszonen hintereinandergeschaltet. Die erste Extraktivdestillationszone wird von Kolonne 1 sowie dem oberen verzögerten Kolonnenenteil 2 gebildet, während die zweite Extraktivdestillationszone von der Kolonne 4 und dem unteren Kolonnenenteil 3 gebildet wird. Das NMP wird durch Leitung 5 im oberen Teil von Kolonne 1 zugegeben und durch Leitung 6 im oberen Teil der Kolonne 4 zugegeben. Durch Leitung 7 wird ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch am Sumpf der Kolonne 1 zugeleitet.

Am Kopf der Kolonne wird durch Leitung 8 ein Raffinat, das im wesentlichen aus Butenen und Butanen besteht, abgezogen.

Am Kopf der Kolonne 4 wird durch Leitung 9 ein im wesentlichen reines 1,3-Butadien abgezogen.

Aus dem Ausgaser 10 wird durch Leitung 11 ein im wesentlichen die sonstigen Kohlenwasserstoffe und sonstige Verunreinigungen enthaltener Gasstrom abgezogen.

Der Druck im Kolonnenenteil 3 beträgt 5 bar. Der über Leitung 12 abgezogene Extrakt wird durch Flüssigkeitspumpe 13 auf einen Druck von 15 bar gebracht und anschließend im Wärmetauscher 14 von 70°C auf 125°C mit dem aus Ausgaser 10 über Leitung 24 abgezogenen, im wesentlichen von C₄-Kohlenwasserstoffen freien NMP erwärmt. Der er-

wärmte Extrakt wird anschließend durch Druckminderungsventil 15 geleitet und auf einen Druck etwas über 5 bar entspannt. Die im Phasenabscheidegefäß 16 nach der Entspannungsverdampfung erhaltene flüssige Phase des Extraktes wird über Leitung 17 durch Druckminderungsventil 18 in den Ausgaser 10 auf einen Druck von 1,5 bar entspannt.

Am Kopf des Ausgasers wird über Leitung 19 ein Kohlenwasserstoffstrom abgezogen, der nach Verdichtung im Kompressor 20 über Leitung 21 und 23 nach Vereinigung mit dem aus dem Phasenabscheidegefäß 16 über Leitung 22 abgezogenen dampfförmigen Teil des Extraktes in den unteren Teil des Kolonnenenteils 3 zurückgeführt wird.

Das über Leitung 24 abgezogene und im Wärmetauscher 14 abgekühlte von C₄-Kohlenwasserstoffen freie NMP wird anschließend in 2 Teilströme geteilt. Leitung 25 führt einen Teil des NMP in die Extraktionszone III. Über Leitung 26 wird der andere Teil des NMP zunächst in den Wärmeaustauscher 2, geführt, wo die Restwärme des NMP zur Verdampfung des C₄-Kohlenwasserstoffgemisches genutzt wird. Das dort weiter abgekühlte NMP wird anschließend nochmals in 2 Teilströme aufgeteilt, die wie bereits beschrieben über Leitung 5 bzw. Leitung 6 in die Kolonne 1 und 4 geleitet werden.

Das aus der Desorptionszone DIII abgezogene NMP wird über Leitung 27 dem in Leitung 26 geführten NMP-Strom zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches enthaltend 1,3-Butadien, Butene, Butane, und sonstige C₄-Kohlenwasserstoffe, in mindestens 4 Fraktionen, wobei

- a) die Fraktion (a) im wesentlichen aus 1,3-Butadien,
- b) die Fraktion (b) im wesentlichen aus Butenen
- c) die Fraktion (c) im wesentlichen aus Butanen und
- d) eine oder mehrere Fraktionen (d), die im wesentlichen aus den sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen bestehen, durch Extraktivdestillation mittels N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP), wobei man

1. das gasförmige C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zunächst mit NMP in einer Extraktionszone (I) in Kontakt bringt, wobei das 1,3-Butadien und die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Butene und Butane jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben;

2. die nicht-absorbierten Butene und Butane (Gasstrom bc) und die in Schritt 1 gebildete Extraktionslösung (Extraktionslösung ad) getrennt aus der Extraktionszone (I) entfernt;

3. die Extraktionslösung (ad) in eine Desorptionszone (I) mit gegenüber der Extraktionszone (I) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (ad) 1,3-Butadien desorbiert, wobei der Hauptteil der sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Phase verbleibt;

4. die in Stufe 3 gebildete Extraktionslösung (Extraktionslösung d) und das desorbierte 1,3-Butadien (Fraktion a) getrennt aus der Desorptionszone (I) entfernt;

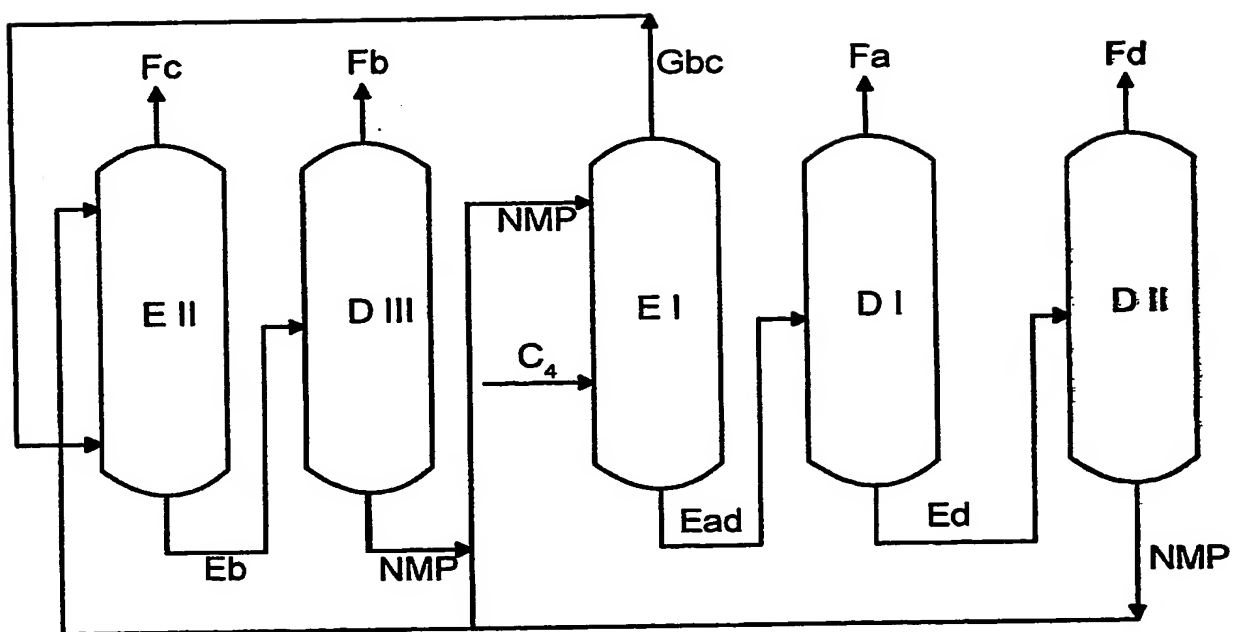
5. die Extraktionslösung (d) in eine zweite Desorptionszone (II) mit gegenüber der Desorptions-

- zone (I) vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (d) die sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe desorbiert;
6. das in der Desorptionszone (II) gebildete NMP, das im wesentlichen frei ist von C₄-Kohlenwasserstoffen, und die desorbierten sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffe in Form einer oder mehrerer Fraktionen (d) getrennt aus der Desorptionszone (II) entfernt;
7. den Gasstrom (bc) zunächst mit dem in Schritt 6 gebildeten NMP in einer Extraktionszone (II) in Kontakt bringt,
- wobei die Butene vom NMP im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Butane jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben;
8. die nicht-absorbierten Butane (Fraktion c) und die in Schritt 1 gebildete Extraktionslösung (Extraktionslösung b) aus der Extraktionszone (II) entfernt;
9. die Extraktionslösung (b) in eine Desorptionszone (III), mit gegenüber der Extraktionszone (II), vermindertem Druck und/oder erhöhter Temperatur überführt und dabei aus der Extraktionslösung (b) die Butene desorbiert;
10. das in Schritt 9 gebildete NMP, das im wesentlichen frei von C₄-Kohlenwasserstoffen ist, und die desorbierten Butene (Fraktion b) aus der Desorptionszone (III) entfernt;
11. das in Schritt 9 gebildete NMP in eine der Extraktionszonen zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das NMP und das von C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in einem Mischverhältnis 5 : 1 bis 20 : 1 in die Extraktionszone (I) einspeist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das C₄-Kohlenwasserstoffgemisch
- 10 bis 80 Gew.-% 1,3-Butadien;
 - 10 bis 60 Gew.-% Butene;
 - 5 bis 40 Gew.-% Butane; und
 - 0,1 bis 5 Gew.-% sonstige C₄-Kohlenwasserstoffe enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 1a. die 1,3-Butadienfraktion (a), die man aus der Desorptionszone (I) entfernt, nochmals in eine Absorptionszone (III) mit NMP in Kontakt bringt, das gemäß Schritt 9 oder 11 des Anspruchs 1 zurückgewonnen wurde, wobei ein Teil der Fraktion (a) und der überwiegende Teil an sonstigen C₄-Kohlenwasserstoffen, die noch als Verunreinigung in der Fraktion (a) enthalten sind, vom NMP adsorbiert werden (Extraktionslösung ax);
- und
- 2a. den nicht absorbierten Teil der Fraktion (a) aus der Extraktionszone getrennt entfernt und die Extraktionslösung (ax) in die Extraktionszone (I) zurückführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktionszone (I) in Form 2 miteinander verbundener Kolonnen ausgeführt ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktionszonen (I), (II), und (III) in Form von Kolonnen ausführt, und man durch diese die Gasströme im Gegenstrom zum NMP leitet; daß man die Extraktionszonen (I), (II), und (III) in Form von Kolonnen ausführt, und man durch diese die Gasströme im Gegenstrom zum NMP leitet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Schritt 3 und 5 des Anspruchs 1 beschriebene Desorption dadurch bewirkt, daß man die Temperatur in der Desorptionszone (I) gegenüber der in der Extraktionszone (I) und die Temperatur in der Desorptionszone (II) gegenüber der in der Desorptionszone (I) erhöht, indem man die Wärme des NMP, das man gemäß Schritt 11 von Anspruch 1 aus der Desorptionszone (II) entfernt hat, durch indirekten Wärmeaustausch in einer Wärmeaustauschzone, der Desorptionszone (I) zuführt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

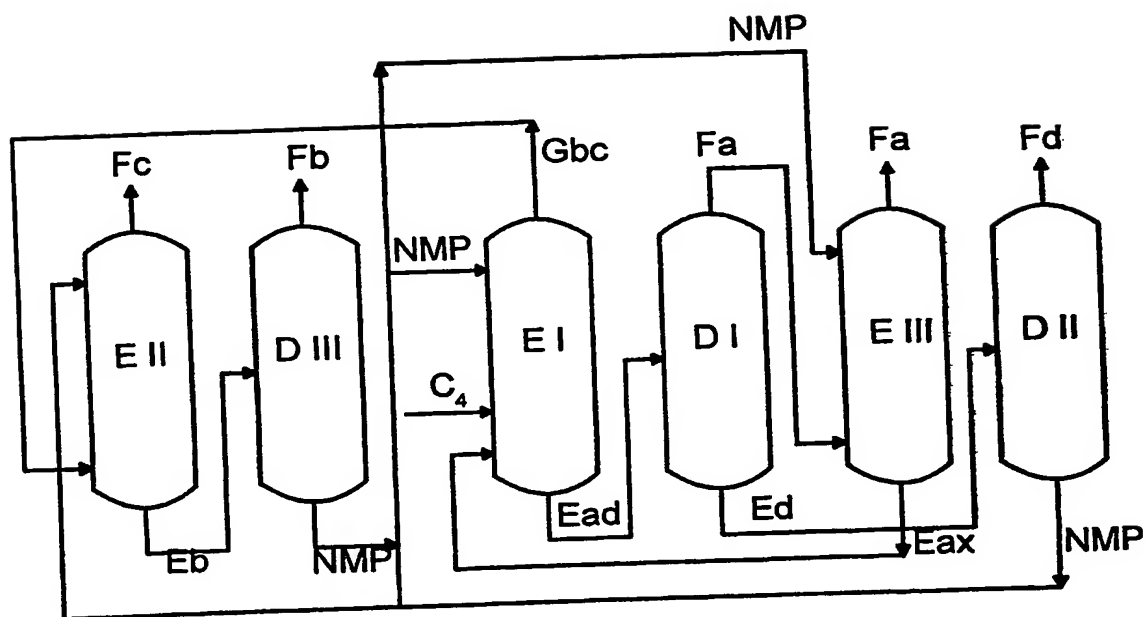
FIG. 1



- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG.2





Nummer:
Int. Cl.⁶:
Offenlegungstag:

DE 198 18 810 A1
C 07 C 7/08
28. Oktober 1999

FIG.3

